

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149448

(43) 公開日 平成7年(1995) 6月13日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 H 5/06		C		
C 0 8 K 3/16	K A D			
C 0 9 D 5/24	P Q W			
121/00	P G R			
G 0 3 G 15/00	5 1 0			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-91993	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成6年(1994) 4月28日	(72) 発明者	山名 雅之 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-249593	(72) 発明者	磯貝 智弘 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(32) 優先日	平5(1993)10月5日	(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 導電性および非粘着性を付与する組成物、該組成物を用いた塗料ならびにローラ

(57) 【要約】

【目的】 導電性および非粘着性にすぐれる樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 炭素原子に対するフッ素原子の比F/Cが0.5を超え1.0未満であるフッ化カーボン、および (B) 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有してなる導電性および非粘着性を付与する組成物ならびに塗料組成物および、該組成物から形成した抵抗層を有する電子複写機用半導電性ローラ。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭素原子に対するフッ素原子の比 F/C が0.5 を超え1.0 未満であるフッ化カーボン、および (B) 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有してなる導電性および非粘着性を付与する組成物。

【請求項2】 前記 F/C が0.5 を超え0.95以下である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記 F/C が0.5 を超え0.9 以下である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 成分 (A) と成分 (B) の配合割合が、重量比で $(A)/(B) = 1/99 \sim 30/70$ である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 成分 (A) がカーボンブラックをフッ素ガスによりフッ素化したものである請求項1、2または3記載の組成物。

【請求項6】 成分 (A) がカーボンブラックを200 ~ 600 °C でフッ素ガスによりフッ素化したものである請求項1、2または3記載の組成物。

【請求項7】 カーボンブラックが導電性カーボンブラックである請求項5または6記載の組成物。

【請求項8】 成分 (B) の熱可塑性樹脂が、フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドである請求項1、2、3、4、5、6または7記載の組成物。

【請求項9】 成分 (B) の熱硬化性樹脂が、シリコン樹脂である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の組成物。

【請求項10】 成分 (B) のゴムが、シリコンゴムまたはフッ素ゴムである請求項1、2、3、4、5、6または7記載の組成物。

【請求項11】 成分 (B) のゴムが、スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴムおよびEPDMよりなる群から選ばれる請求項1、2、3、4、5、6または7記載の組成物。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載の組成物と液状担体を含む塗料組成物。

【請求項13】 導電性支持体上に体積固有抵抗率が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以下の導電性弾性体層と、体積固有抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲にある抵抗層を少なくとも順次積層してなり、該抵抗層が請求項1ないし11のいずれかに記載の組成物で構成されてなる導電性および非粘着性のローラ。

【請求項14】 抵抗層が最外層を構成する請求項13記載のローラ。

【請求項15】 抵抗層の体積固有抵抗率が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ である請求項13または14記載のローラ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フッ化カーボンを含有する導電性および非粘着性を付与する組成物、該組成

2

物を用いた塗料組成物、ならびに該組成物から形成された抵抗層を有するローラに関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは、一般の汎用ゴムと比較して耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などに卓越した性能を有しており、これらの性能が要求される分野において工業材料として広く利用されている。

【0003】 従来より、フッ素ゴムは加硫剤、加硫促進剤、受酸剤、加硫助剤、無機充填剤などとともに配合されたフッ素ゴム加硫用組成物をつくり、それを加硫成形加工することによって使用されるのが一般的である。

【0004】 前記の各配合成分を例示すると、加硫剤としてはポリアミンまたはその塩、有機過酸化化合物、ポリヒドロキシ化合物などがあげられる。加硫促進剤としてはチッ素またはリンを含む有機の第3級または第4級化合物などがあげられる。受酸剤としては2価の金属の酸化物または水酸化物などがあげられる。加硫助剤としては複数のビニル基またはアリル基を含む化合物などをあげることができる。さらに、これらの他に、主としてフッ素ゴムの機械的性質の改善や増量などを目的として、必要に応じて、カーボンブラック、シリカ、クレー、珪藻土、タルク、炭酸カルシウムなどの無機充填剤が配合される。

【0005】 さらに、加硫ゴムの耐摩耗性を向上させるため、固体潤滑剤として二硫化モリブデンやグラファイト、あるいは特公昭56-40168号公報に開示されているように、ポリテトラフルオロエチレン低分子量物および/またはフッ化カーボンが配合される。

【0006】 また、半導体製造工程などにおいて求められる高度な耐薬品性や耐溶出性をうるために、特開昭62-169845号公報に開示されるように、フッ化カーボンが配合されることがある。

【0007】 ところで、これらのフッ素ゴム組成物は $10^{12} \Omega \text{cm}$ を超える体積固有抵抗率を有する電気絶縁体である。したがってフッ素ゴム成形体の表面に静電気を帯びやすく塵埃で汚染されやすいなどの問題点があった。このため、半導体製造工程での用途においては、発埃のためきわめてあつかいづらいものであった。また、電子複写機内の加圧ローラや給紙ローラなどにおいては、静電気により紙葉が吸着したり、トナー粉が吸着あるいは飛散するといったトラブルの原因となっていた。また、自動車の燃料チューブなどの用途においては静電気による火花が発火の原因となり大変危険であるといわざるをえなかった。

【0008】 このため、フッ素ゴム組成物に導電性物質を配合することが試みられている。導電性物質としては、カーボンブラック、黒鉛粉、炭素繊維のような炭素材料、金属粉などをあげることができる。

【0009】 ところが、導電性をうるのに充分な量のカーボンブラックを配合すると、カーボンブラックのスト

ラクチャーのためにゴムの硬度が高くなるという問題がある。黒鉛粉や炭素繊維のような非等方的な形状をもつ粉体を配合すると、ゴム表面の粗度が上昇するという問題点がある。金属粉を添加するとフッ素ゴム特有のすぐれた耐薬品性が損われるという問題点がある。

【0010】また、用途によって求められている導電性は異なっており、前記のような多くの用途においては、体積固有抵抗率が $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であれば低ければ低いほど好ましいものであって、フッ素ゴム組成物の他の特性を犠牲にしない範囲の組成が選ばれる。

【0011】たとえば、電子複写機の定着ローラは、静電オフセット（ローラが紙葉との摩擦により帯電し、未定着のトナー像がこの静電気によって吸引あるいは反発されることにより定着画像が乱れる現象）を防止するため、前記のように体積固有抵抗率で $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であれば低ければ低いほど好ましい。これと同時にホットオフセット（ローラにより加熱されて熱溶融したトナーがローラに付着し定着画像が乱れる現象）を防止するためにすぐれた非粘着性が求められる。

【0012】従来、この目的に炭素材料を添加することが試みられてきたが、導電性が充分えられる量の炭素材料を添加すると非粘着性が低下してしまうという問題があり、導電性と非粘着性を両立する組成物が求められている。

【0013】ところが、電子複写機における帯電ローラ、転写ローラ、現像ローラのようないわゆる半導電性ローラにおいては特定の範囲の導電性が求められている。具体的には帯電ローラにおいては体積固有抵抗率が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲にコントロールされる必要があり、ローラのたとえ一部でもこの範囲をはずれることは許されない。すなわち、 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であれば感光体ドラムに必要な電荷を与えることができず、 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であれば過電流により感光体ドラムや高圧電源を破損することになる。

【0014】このような用途において、通常の導電性物質を配合したフッ素ゴム組成物を使用するためには、配合量の精密な制御と充分な混練を必要とするという問題点がある。それは通常の導電性物質をフッ素ゴムに配合していくと、ある配合量を境に急激に抵抗が下がってしまうため、 $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ といったせまい範囲内にコントロールするのが困難であるためである。このため、配合量による抵抗の変化が急ではなく、しかも耐薬品性などのフッ素ゴム特有のすぐれた性質を損うことなく、また硬度の上昇などの力学的性質や表面粗度、非粘着性などの変化を最小限にとどめることができるような導電性・非粘着性フッ素ゴム組成物が求められている。

【0015】一方、フッ素ゴム塗料は、フッ素ゴムのもつすぐれた耐熱性、耐候性、耐油性、耐溶剤性および耐薬品性のゆえに、たとえば金属、プラスチック、ゴム、ガラス、セラミックス、織物、不織布、繊維、陶磁器、

その他種々の基材に塗布または含浸される工業用材料として広く用いられている。

【0016】フッ素ゴム塗料は、特公昭58-53671号公報記載のように、フッ素ゴムの水性ディスパーションにカップリング剤としてアミノシラン化合物を配合したものが一般的であり、必要に応じて各種の添加物が配合される。

【0017】たとえば、特公昭62-35432号公報において、フッ素樹脂を配合することによって基材との接着性を損うことなく塗膜表面に非粘着性および潤滑性を付与でき、さらにこの上に無機繊維状物質を配合するときは圧縮復元性のすぐれた塗膜がえられることが見出されている。

【0018】また、特公昭62-38393号公報において、カーボンブラック、グラファイト、金属、帯電防止剤よりなる群から選ばれた導電性物質を配合することにより、フッ素ゴム塗料の特色をいづれも損うことなくえられた塗膜に導電性を付与できることが見出されている。

【0019】ところが、電子複写機の半導電性ローラの製造用のフッ素ゴム塗料としては、前述したように特定の範囲の体積固有抵抗率を有することを要求されている。したがって、フッ素ゴム塗料に導電性物質としてカーボンブラックなどの炭素材料を配合して導電性を制御しようとする、配合量の精密な制御と均一な分散が要求されるという問題がある。すなわち、通常の導電性物質をフッ素ゴムに配合していくと、ある配合量を超えると急激に抵抗が変化するためである。種々の導電性物質のなかでは、カーボンブラックがフッ素ゴムの非粘着性劣化、耐薬品性劣化などを最小限にとどめることができるという特色ある。しかしながら、一般に導電性のすぐれたカーボンブラックほどストラクチャーが発達しているため、フッ素ゴム塗料への分散が難しく粘度上昇が大きい。また、フッ素ゴムを硬くしたり表面粗度を上昇させる傾向が著しい。

【0020】硬度が上昇するとドラムや紙葉と有効な接触をうるためには強い力で押しつける必要があり、ドラムや画像の乱れを生じる。表面粗度が上昇するとドラムや紙葉と接触にムラが生じ、画像の乱れを生じる。

【0021】このように、配合量による抵抗の変化が急激ではなく、しかも耐薬品性などのフッ素ゴムのすぐれた性質を損うことなく、また表面粗度や非粘着性、硬度などの力学的性質の変化を最小限にとどめることができるような導電性・非粘着性のフッ素ゴム塗料が求められている。

【0022】前述のように電子写真複写機用の半導電性ローラについては導電性非粘着性の抵抗層が強く求められている。かかる課題について、さらに具体的に述べる。

【0023】従来より画像形成方法の1つである電子写真法を利用した電子複写機、レーザープリンター、ファ

クシミリにおける帯電あるいは転写のプロセスなどでコロナ放電方式と接触帯電方式が使用されている。まず、コロナ放電方式は装置の構成が簡単である反面、オゾンの発生をとめない、環境に対して悪影響を及ぼすだけでなく、有機感光体の寿命を短くするという欠点をもっている。これに対して、接触帯電方式は、オゾンの発生がないうえ、エネルギーロスが少ないため、高圧電源が小型化できるうえ消費電力が少なくなるため、装置全体の小型化に適している。帯電プロセスにおける接触帯電方式は感光体ドラム表面に半導電性ローラを接触回転させて、感光体表面を帯電させる方式であり、たとえば特開昭50-843号、実開昭58-88645号、特開昭58-194061号、特開平1-142569号、特開平4-311972号各公報などに提案されている。

【0024】この接触帯電方式を用いた電子写真装置は、たとえば特開平4-311972号公報に記載されているような構成とされている。その構成は、たとえば、図1に示されるようなものであって、感光体ドラム1は通常有機感光体で形成されているが、セレン、CdS、アモルファスシリコンなどであってもよい。前記感光体ドラム1には、これに接して帯電ローラ2が設けられており、この帯電ローラ2を中心として、時計回転方向に現像器3、転写ローラ5およびトナークリーナ7が設置されている。さらに、感光体1に近接して転写ローラ5から送出される転写紙4の定着を行なうための定着ローラ6が、転写ローラ5とトナークリーナ7との間に備えられている。

【0025】半導電性ローラを使用した電子写真法における像形成のプロセスを簡単に説明するとつぎのようになる。

【0026】矢印方向に回転する感光体ドラム1（たとえば線速60mm/sec）の外周面に、弾性を有する半導電性ローラからなる帯電ローラ2を、感光体ドラム1によって、部分的に弾性変形させながら回転させる。この帯電ローラ2の接触により、感光体ドラム1の外表面が帯電される。このようにして帯電された感光体ドラム1の表面には、露光機構部8によって、原稿に対応した静電潜像が形成され、この潜像を現像器3により可視像化される。つぎに感光体ドラム上に形成されたトナー粒子の可視像とは逆の電荷を転写ローラ5を介して転写紙に付与し、トナー粒子の可視像を転写紙4上に転写する。転写紙4上に静電的に付着したトナー粒子の可視像は加熱された定着ローラ6により転写紙4上に融着させられ、固定像がえられる。

【0027】なお、このばあい、前記感光体ドラム1の表面には、転写ローラ5によって付着しているトナーの85~95%は転写されるが、この転写後の残りのトナーはトナークリーナ7によってほぼ完全に除去され、さらにイレーサ9によって全面光照射を受け、初期化され、つぎの帯電に備えられる。

【0028】このように、電子写真複写機などには、帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラ、定着ローラなど多くの半導電性ローラが用いられている。このような半導電性ローラは、図2に示すように、金属性の軸芯10とその外周に導電性弾性体層11が形成され、この導電性弾性体層11の外周に沿って、抵抗層12が形成された半導電性ローラが用いられている。

【0029】前記導電性弾性体層材料としては、体積固有抵抗率 $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下であって、かつゴム硬度（JIS A）20~50度、好ましくは25~40度のものが使用される。一般的には、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴムなどの合成ゴム中に導電性粉末（カーボンブラック、金属粉末など）などを混入した組成物によって形成されている。

【0030】また、抵抗層材料としては、体積固有抵抗率 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ のものが使用される。一般的には、エポキシ樹脂、クロロブレンゴムなどの有極性ゴムであったり、さらには、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレン、ブタジエンゴムなどの高抵抗の合成ゴム中に、またはフッ素樹脂、フッ素ゴムなどのフッ素系ポリマー中に導電性粉末（カーボンブラック、金属粉末など）、導電性繊維（カーボン繊維など）、フッ素系界面活性剤、エステル系可塑剤などの低抵抗物質を混入した組成物によって形成されている。

【0031】ところが、前記のような抵抗層を備えている半導電性ローラにおいて、抵抗層がエポキシ樹脂、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴムなどの有極性ゴムで形成されているときは、一般にトナーに対する離型性がわるいために、前記ローラを帯電ローラ、転写ローラとして使用するばあい、感光体表面にわずかに残留するトナーがローラ表面に付着、固着してしまい、問題となる（この現象をトナーフィルミングという）。たとえば、帯電ローラにトナーが固着したばあいでは、ローラ帯電器の機能が失われ、トナーの固着部分は感光体への帯電が不可能となる。また、現像ローラとして使用されるばあいでは、さらに顕著にローラ表面へのトナー固着が発生し、画像ムラなどの発生原因となり、好ましくない。

【0032】また、抵抗層材料が合成ゴムあるいはフッ素系ポリマー中にカーボンブラックなどを分散した系のばあいには、高電圧下において、絶縁破壊を起こしやすくなるという欠点がある。たとえば、帯電ローラのばあいでは、感光体表面にピンホールなどがあると、感光体の背面電極に通ずる導電路が形成されて、帯電ローラから過剰な電流が流れ、帯電ローラに印加された電圧が低下してしまう。画像としてみると、ネガポジ現象では、感光体表面と帯電ローラとの接触部分の垂平方向にわた

る黒スジとなって現われるという問題点を有している。

【0033】これはつぎのような理由による。前述のように、絶縁性の基材にカーボンブラックを添加する際、えられた複合材料の体積固有抵抗率がある添加量を境に $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上から $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下まで急激に変化する。したがって、カーボンブラックの分散が不充分であると局所的な添加量のバラツキが生じ、 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下の部分が生じ、この部分にてカーボンブラックの不充分な分散性に起因する絶縁破壊が起こるのである。

【0034】また、フッ素系界面活性剤、エステル系可塑剤を抵抗層材料に添加すると、これらの添加物が経時的にしみ出して、ローラの初期性能を長時間維持することができないだけでなく、感光体表面をも汚染しシステム全体の寿命を短かくしてしまう。

【0035】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂およびゴムに導電性および非粘着性を付与しうる組成物ならびに塗料用組成物を提供することにある。

【0036】また本発明の目的は、トナーに対する離型性（非粘着性）にすぐれ、しかも、高電圧下に絶縁破壊を起こしやすいカーボンブラックなどの導電性粉末や、ローラ内部から経時的にしみ出して感光体などを汚染しやすいフッ素系界面活性剤、エステル系可塑剤などの低抵抗物質などを含有しない材料からなる抵抗層を有する半導電性ローラを提供することにある。

【0037】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)炭素原子に対するフッ素原子の比 F/C が0.5を超え1.0未満であるフッ化カーボン、および(B)熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有してなる導電性および非粘着性を付与しうる組成物に関する。

【0038】かかる組成物の成分(A)においては、 F/C が0.5を超え1.0未満、好ましくは0.95以下、とくに0.9以下であることが好ましい。成分(A)のフッ化カーボンはカーボンブラック、とくに導電性カーボンブラックをフッ素ガスによりフッ素化したものが好ましい。フッ素化温度は200～600℃が好ましい。

【0039】また、成分(B)において、熱可塑性樹脂としてはフッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドが好ましく、熱硬化性樹脂としてはシリコン樹脂が好ましい。

【0040】ゴムとしては、シリコンゴムまたはフッ素ゴム、あるいはスチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴムまたはEPDMが好ましい。

【0041】成分(A)と成分(B)の配合割合は、重量比で(A)/(B)=1/99～30/70が好ましい。

【0042】本発明はさらに、これらの組成物と液体担体とを含む塗料組成物に関する。

【0043】本発明はさらにまた、導電性支持体上に体積固有抵抗率が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以下の導電性弾性体層と、体積固有抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲にある抵抗層を少なくとも順次積層してなり、該抵抗層が前記組成物により構成されてなる導電性および非粘着性のローラに関する。

【0044】かかるローラは電子写真複写機の帯電ローラ、転写ローラ、現像ローラなどの半導電性ローラに好適であり、とくに抵抗層が最外層を構成するローラ、または抵抗層の体積固有抵抗率が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ であるローラが好ましい。

【0045】

【実施例】本発明の導電性および非粘着性を付与しうる組成物は、(A)炭素原子に対するフッ素原子の比 F/C が0.5を超え1.0未満であるフッ化カーボン、および(B)熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有してなるものである。

【0046】成分(A)のフッ化カーボンの F/C が0.5以下(フッ素含有量44.2重量%以下)のときは、フッ素化の効果が不充分であり、フッ素化前の炭素材料のもつ問題点、すなわち、配合量に対する抵抗の変化率が非常に大きく導電性のコントロールが困難であること、また、発達したストラクチャーのためフッ化カーボンの分散が不均一となったり、えられる組成物が硬くなるといった問題点がそのまま残る。 F/C が1.0以上(フッ素含有量61.4重量%以上)のときは、目的とする導電性を組成物に付与することができない。好ましい F/C は0.5を超え0.95(フッ素含有量60.0重量%)以下、とくに0.5を超え0.9(フッ素含有量58.8重量%)以下である。

【0047】本発明において、フッ素含有量はつぎのようにして測定される。フッ化カーボンを助燃剤 Na_2O およびポリエチレンフィルムとともに濾紙に包みこみ、酸素を充填した密閉フラスコ内で燃焼し、発生したフッ化水素をフッ化物イオンメータ(オリオン社製:イオンアナライザ 901)を用い、常法により測定する。この値からフッ素含有量を算出する。えられたフッ素含有量に基づいて F/C を算出する。

【0048】かかるフッ化カーボン(A)はポリ(カーボンモノフルオライド)が主成分をなすものであり、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭素材料をフッ素ガスによりフッ素化したものが好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える炭素材料、たとえば石油コークス、黒鉛粉末、炭素繊維などを原料としてえられるフッ化カーボンは、樹脂またはゴムに導電性および非粘着性を付与するための量を多くしなければならず、えられる組成物に表面粗度の上昇、機械的強度の劣化、抵抗率の不均一などの不都合が生ずる傾向にある。

【0049】フッ化カーボン(A)の炭素材料として適

するものは前記の平均粒径を有するカーボンブラックである。カーボンブラックとしては、たとえばゴム用ファーンブラック（たとえば旭カーボン（株）製の旭#55など）、カラー用チャネルブラック（たとえばコロムビアカーボン社製のレーベン7000）、サーマルブラック（コロムビアカーボン社製のセバカーボMT-C1）などの市販のものが使用できる。

【0050】カーボンブラックのうち、とくに一般に導電性カーボンブラックと称されているものが好ましい。導電性カーボンブラックは、平均粒径が小さい（平均粒径0.1 μm 以下）、表面積が大きい（N：表面積50 m^2/g 以上）、ストラクチャーが発達している（吸油量100 cc/g以上）、不純物が少ない（灰分0.1 %未満）、グラファイト化が進んでいる、というファクターで定義されるものであり、比較的少ない配合量で材料に導電性を付与できるため、広く使用されているものである。具体例としては、たとえばケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックEC-600 JD（以上、ケッチェンブラックインターナショナル（株））、ブラックパールズ2000、バルカンXC-72、CSX-99（以上、キャブラック（株））、デンカブラック（電気化学工業（株））、コンダクテックス950（コロムビアカーボン（株））などが市販されている。

【0051】本発明において使用されるフッ化カーボン（A）は、こうした炭素材料を200～600℃の範囲の温度で、より好ましくは300～500℃の範囲の温度でフッ素ガスと接触させることによってえられる。この範囲より低い反応温度では、フッ素化反応の進行が遅い、フッ素化度が上がりにくい、熱安定性が充分ではない、フッ化カーボン特有の非粘着性、潤滑性などの特性が発揮されない、といった問題が起こる。逆に、この範囲よりも高い反応温度では熱分解反応がおこりやすく、えられるフッ化カーボンの収率が低くなる。また、ときとして急激な熱分解反応が生じ爆発にいたることがあるので充分注意する必要がある。

【0052】反応に使用するフッ素ガスはフッ素、アルゴン、ヘリウム、四フッ化炭素などの不活性ガスで希釈されていてもよく、フッ化水素を含んでいてもよい。また、反応は常圧で行なうことができるが、減圧下あるいは加圧下であっても何らさしつかえない。

【0053】前記条件のほか、反応時間、フッ素ガス流量などは原料の炭素材料のフッ素との反応性や希望するF/C（フッ素含有量）に応じて適宜調節すればよい。

【0054】成分（B）の樹脂またはゴムとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはゴムがあげられる。

【0055】熱可塑性樹脂を用いると、一旦成形体をえたのち加熱により塑性変形できるため、加工性に富む材料として有利に使用できる。具体的には、たとえばフッ素樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミドまたはポリアセタールなどがあげられる。

【0056】フッ素樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和単量体（たとえばエチレン、プロピレンなどのオレフィン類、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフルオリドなどのハロゲン化オレフィン類、パーフルオロアルキルビニルエーテル類など）との共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリドなどがあげられる。とくに好ましいフッ素樹脂はポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテルおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルの少なくとも1種（通常テトラフルオロエチレンに対し40モル%以下含まれる）との共重合体などである。フッ素樹脂を用いるときは汎用樹脂と比較してすぐれた耐熱性、非粘着性、撥水撥油性、潤滑性、耐薬品性を有する組成物がえられるという効果が奏される。

【0057】ポリアミドとしては、ナイロン樹脂として市販されている各種の材料が使用できる。たとえば6ナイロン、66ナイロン、610ナイロン、612ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、46ナイロンなどが例示できる。また、主鎖中に芳香族成分が導入されたアラミドもこれに含まれる。アラミドとしてはポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）などが例示できる。これらは比較的安価でありながら耐熱性にすぐれ力学的強度が強く、しかも潤滑性にすぐれるという効果が奏される。

【0058】ポリアミドイミドとしては、たとえば無水トリメリット酸と芳香族ジアミンの反応によってえられるトーロン（三菱化成工業（株）製）などがあげられ、きわめて高い力学的強度と耐熱性を有するという効果が奏される。

【0059】熱硬化性樹脂を用いるときは硬化後は3次元構造を有するため耐熱性、耐候性、耐薬品性という性質を付与することができ、主として塗料組成物として有利に使用できる。具体的にはシリコーン樹脂、フェノール樹脂などがあげられる。

【0060】シリコーン樹脂としては、たとえばオルガノシロキサンを加水分解してえられる3次元網目構造をとったポリマーで、一般にシリコーンレジンと呼ばれるものをあげることができる。市販品として、たとえばSR2400（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）などがある。また、一般にシリコーン変性レジンと呼ばれる他の有機樹脂と共重合したものもあげることができる。共重合させる有機樹脂の種類によってシリコーン・アルキッドレジン、シリコーン・ポリエステルレジン、シリコーン・エポキシレジンなどがあげられる。市販品としてはたとえばSR2100、SR2108、SR2115（すべて東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）などが

あげられ、比較的安価で低温硬化可能という効果が奏される。

【0061】ゴムを用いるときはゴム弾性を有するため、少ない応力で変形しかつ復元するという性質を付与することができ、シール材、接着剤、ローラの材料として有利に使用できる。具体的にはシリコンゴムまたはフッ素ゴム、あるいはスチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムまたはEPDMなどの汎用ゴムがあげられる。

【0062】シリコンゴムとしては、シール材用、コーティング材用、型取り用などとして市販されている種々の材料をあげることができる。

【0063】一般にシリコンゴムは、その形態、硬化機構によって種々のグレードに分類されるが、大別するとミラブル型シリコンゴムと液状シリコンゴムに分けられる。ミラブル型シリコンゴムは加硫剤を使用時添加することにより加熱硬化するタイプのゴムであり、一般の有機ゴムと同様に成形加工される。用途としては電卓などのキーパットをはじめ電子複写機用のローラの材料としても使用されている。液状シリコンゴムは、低粘度の液状で特別な硬化装置を必要とせず、室温または加熱により硬化してゴム状となるもので、すぐれた作業性に特徴がある。液状シリコンゴムには一液型と二液型があり、硬化タイプとしては縮合型と付加型に分類できる。用途としては接着剤、シール剤、コーティング剤、ポッティング剤などとして広く使用されている。

【0064】ミラブル型シリコンゴム、液状シリコンゴムともにすぐれた耐熱性、耐寒性、広い温度範囲での良好な圧縮復元性、耐薬品性、耐油性、耐候性ととも

に、すぐれた電気的特性を示すという効果が奏される。

【0065】フッ素ゴムは高度にフッ素化された弾性体の共重合体であって、とくに好ましいフッ素ゴムとしては通常40~85モル%のビニリデンフルオライドとこれと共重合しうる少なくとも1種の他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体との弾性体共重合体とがあげられる。また、フッ素ゴムとしてポリマー鎖にヨウ素を含むフッ素ゴムはたとえばポリマー鎖末端に0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%のヨウ素を結合し、前記と同じモル%のビニリデンフルオライドとこれと共重合しうる少なくとも1種の他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体とからなる弾性体共重合体を主組成とするフッ素ゴム(特開昭52-40543号公報参照)である。ここにビニリデンフルオライドと共重合して弾性体共重合体を与える他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエー

テル)などが代表的なものとして例示される。とくに望ましいフッ素ゴムはビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン二元弾性体共重合体およびビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン三元弾性体共重合体である。フッ素ゴムを用いるときはすぐれた耐熱性、耐薬品性などの効果が奏される。

【0066】前記汎用ゴムを用いるときは、フッ素系ゴムよりも耐熱性、耐薬品性などに劣るが、柔軟なものがえられやすく、かつ安価である。

【0067】成分(A)と成分(B)の配合割合は、1/99~30/70(重量比。以下同様)、好ましくは5/95~20/80、とくに好ましくは5/95~15/85である。成分(A)が少なくなるとフッ化カーボンを添加した効果が充分えられず、多くなりすぎると引張強度などの機械的強度が低下する傾向にある。

【0068】本発明の組成物には、必要に応じ、通常使用される添加剤を配合してもよい。そうした添加剤としては、たとえば加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、無機充填剤、離型剤などがあげられる。配合量は成分(B)100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。また、耐摩耗性を向上させるため、ポリテトラフルオロエチレン低分子量物を20重量部まで配合できる。

【0069】本発明の組成物は、たとえばつぎの方法などの通常の方法で混合・調製することができる。

【0070】(1)成分(B)が樹脂のばあい樹脂とフッ化カーボンと、必要に応じて種々の添加物をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサーなどの混合機で混合したのち、さらに二軸押出機などの溶融混練装置を用いて混合し、ペレット化する。こうしてえられたペレットは通常用いられている熱可塑性樹脂を成形する成形機、たとえば射出成形機、圧縮成形機、押出成形機などによって所望形状の成形物、たとえば板状体、フィルムなどに成形される。

【0071】(2)成分(B)がゴムのばあい固形状の加硫用ゴム組成物にフッ化カーボンと、必要に応じて種々の添加物を添加し、たとえばバンバリーミキサーまたはゴムロールなどにより混合し均一な加硫用ゴム組成物とする。また、これら添加物の他の混合方法として、通常のオープンロールやニーダーによってあらかじめゴムと混合しておき、ついでその他の配合成分と混合する方法があげられる。

【0072】本発明の導電性および非粘着性を付与する組成物は、塗料組成物、半導体製造工業などに適するシール用エラストマー部材、自動車の燃料チューブなどの部品などの用途に用いることができる。さらに電子写真複写用の半導電性ローラの抵抗層などにも用いることができる。

【0073】また、成分(B)としてフッ素ゴムを用い

向上剤（無機セラムックス粉体など）、増粘剤、造膜剤、界面活性剤などがあげられる。配合量は塗料の用途、塗装方法などによって適宜選定すればよいが、本発明の目的である導電性と非粘着性が損われないように注意する。

【0083】つぎに、導電性非粘着性組成物の成分（B）としてフッ素ゴムを用いたばあい、フッ素ゴム塗料に関して説明する。

【0084】用いる液状担体は前記の低級ケトン類、低級エステル類、環状エーテルなどの有機溶剤、水、および水と水溶性有機液体との混合物から選ばれ、水溶性有機液体としてはアルコール類が例示できる。これら液状担体のうち、塗装作業性を害しないなどの点から、水および水を主成分とするものがもっとも好ましい。

【0085】フッ素ゴム塗料に含有される他の物質としての無機繊維状物質はフッ素ゴム塗膜の圧縮復元性を高めるために用いられ、代表的なものとしてガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウム繊維などがあげられる。この無機繊維状物質は平均長が少なくとも1 μm 、好ましくは1~100 μm であることが望ましい。

【0086】フッ素ゴム塗料に所望により添加されるアミン化合物は、主としてフッ素ゴムの加硫剤としての機能を果し、また前記カップリング剤とともに機械的性質を改良するものであり、その代表的な化合物を例示すると、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンジルアミン、アリルアミン、 n -アミルアミン、エタノールアミンなどのモノアミン類、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどのジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリアミン類があげられ、とくに2個以上の末端アミノ基を有するアミン化合物が好ましい。

【0087】フッ素ゴム塗料を調製するには通常、フッ素ゴム、フッ素樹脂および液状担体の混合物に導電性物質、および顔料、受酸剤、充填剤などを配合し（必要に応じ、さらに界面活性剤を用いてもよい）、えられる分散液にカップリング剤および要すればアミン化合物を添加して（必要に応じ前記顔料、受酸剤、充填剤などの添加剤を加えてもよい）常法により充分混合することにより、均一なフッ素ゴム塗料となる。

【0088】フッ素ゴムとフッ素樹脂の割合は重量で95：5～35：65であることが望ましくフッ素樹脂の割合が前記下限より少ないときは、目的とする非粘着性および潤滑性の改良は充分でなく、逆に前記上限より多いときは目的とする厚さの塗膜がえられず、塗膜にクラックやピンホールが発生しやすい。

【0081】本発明の塗料組成物中の導電性非粘着性組成物の濃度は塗装作業性、成膜性などによって適宜選定すればよいが、通常10～70重量％、好ましくは30～60重量％である。

【0082】さらに、通常各種の塗料で用途に応じて配合される添加剤を加えてもよい。そうした添加剤としては、たとえば顔料、密着性向上剤（有機樹脂粉末など）、潤滑性付与剤（フッ素系オイルなど）、耐磨耗性 50

【0089】成分(A)のフッ化カーボンの添加量は、塗料の用途、導電性物質の種類により変えうるが、帯電防止の目的にはフッ素ゴム塗膜の体積固有抵抗率が $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下に、また面状発熱体として使用するばあいには $10^2 \Omega \text{cm}$ 以下になるように添加すればよい。

【0090】カップリング剤の添加量は、通常フッ素ゴム100重量部当たり1~50重量部、好ましくは1~20重量部である。所望によりアミン化合物を添加したばあいには、カップリング剤とアミン化合物の総和が前記の値をとるように配合する。このばあい、カップリング剤とアミン化合物の割合はモル比で1:99~99:1の範囲から選ばれる。

【0091】前記受酸剤としてはフッ素ゴムの加硫に通常用いられるものが同様に使用され、たとえば2価金属の酸化物または水酸化物の1種または2種以上が用いられる。具体的にはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物または水酸化物が例示される。また前記充填剤としてはシリカ、クレイ、珪藻土、タルク、カーボンなどが用いられる。

【0092】フッ素ゴム塗料は塗料の通常の塗装法(ハケ塗り、浸漬、スプレーなど)によって基材に塗布または含浸され、室温~400℃、好ましくは100~400℃の温度条件下で適当な時間硬化することによって目的とするフッ素ゴム塗膜とすることができる。

【0093】フッ素ゴム塗料の膜厚は、5 μm 以上であることが好ましい。その膜厚が5 μm よりも薄いと基材表面全体にムラが生じて被覆されない部分が生じる危険がある。このようにしてえられたフッ素ゴム塗膜は、フッ素ゴム本来の性能たとえば耐熱性、耐候性、耐摩耗性、耐油性、耐溶剤性および耐薬品性を有すると同時に導電性を有し、基材との接着性およびそれ自体の機械的性質にすぐれており、さらにその表面に非粘着性および潤滑性が付与される。

【0094】カップリング剤とは、有機素材と無機素材の界面に作用し、化学的結合または物理的結合より両素材間に強固なブリッジを形成させる化合物をいい、通常ケイ素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、スズ、アルミニウムまたはマグネシウムの化合物であって、有機素材と無機素材とを結合しうる基を有する化合物である。これらカップリング剤のうち、好ましいものはシランカップリング剤および周期表第IV族遷移元素(たとえばチタンまたはジルコニウムなど)のオルト酸エステルおよびその誘導体であり、とくにアミノシラン化合物がもっとも好ましい。

【0095】シランカップリング剤としては、たとえば一般式:



(式中、 R^1 は塩素原子、アミノ基、アミノアルキル基、ウレイド基、グリシドオキシ基、エポキシシクロヘキシル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキ

シ基、メルカプト基およびビニル基から選ばれた少なくとも1種の官能性原子または基を有する炭素数1~10のアルキル基またはビニル基、 R^2 および R^3 はそれぞれ塩素原子、水酸基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~15のアルコキシ置換アルコキシ基、炭素数2~4のヒドロキシアルキルオキシ基および炭素数2~15のアシルオキシ基から選ばれた原子または基、 a は0、1または2を表わす)で示されるシラン化合物をあげることができる。

【0096】 R^1 は官能性置換基をもったアルキル基であって、その好適な例をあげると、 β -アミノエチル基、 γ -アミノプロピル基、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基、 γ -ウレイドプロピル基、 γ -グリシドオキシプロピル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 γ -アクリロイルオキシプロピル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 β -クロロエチル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -ビニルプロピル基などを例示できる。また R^1 はビニル基であってもよい。

【0097】好適に用いられる前記シラン化合物の具体例としては、たとえば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 N -(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -アミノエチル- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどをあげることができる。これらシランカップリング剤の中でも、アミノシラン化合物、たとえば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 β -アミンエチル- β -アミンエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどの化合物は、フッ素ゴムの加硫剤としての機能を果すとともに、基材との接着性の向上にも大きく寄与し、さらに液状担体に対しても安全に用いられるのでとくに好ましい。

【0098】チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびトリウムの化合物としては、たとえば一般式:



(式中、 T はチタン、ジルコニウム、ハフニウムまたは

トリウム、Rはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす)で示されるオルト酸エステルおよびこれに少なくとも1個の官能基を有する化合物の1種以上を反応させてえられる誘導体をあげることができる。前記少なくとも1個の官能基を有する化合物としてはたとえばグリセリン、エチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコールなどの多価アルコール類、サリチルアルデヒド、グリコースなどのオキシアルデヒド類、ジアセトンアルコール、フラクトースなどのオキシケトン類、グリコール酸、乳酸、ジオキシマレイン酸、クエン酸などのオキシカルボン酸類、ジアセチルアセトンなどのジケトン類、アセト酢酸などのケトン酸類、アセト酢酸エチルなどのケトン酸のエステル類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのオキシアミン類、カテコール、ピロガロールなどのオキシフェノール化合物などが使用可能である。

【0099】Tがチタンのばあいの具体的な化合物を示すれば、チタン酸テトラアルキル(たとえばチタン酸テトラエチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル)、チタン酸テトラエチレングリコール、チタン酸トリエタノールアミン、チタニウムアセチルアセトネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリメタクリルチタネート、イソプロピルトリアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ブチル、メチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ジラウリルホスファイト)チタネート、ジメタクリルオキシアセテートチタネート、ジアクリルオキシアセテートチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)エチレンチタネートなどがあげられる。

【0100】ジルコニウム化合物としては前記チタン化合物と同様の化合物を用いることができる。具体例としては、テトラエチルジルコネートおよびテトラブチルジルコネートなどのテトラアルキルジルコネート、n-プロピルジルコネート、イソプロピルジルコネート、n-ブチルジルコネート、イソブチルジルコネート、ジルコニウムアセチルアセトネートなどがあげられる。

【0101】ハフニウムおよびトリウムの化合物としてはチタンおよびジルコニウムと同様の化合物を用いることができる。

【0102】スズの化合物としては有機または無機の化合物、たとえばSnCl₄などを用いることができる。アルミニウムの化合物としてはアルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートおよびアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)などが例示できる。

【0103】マグネシウム化合物としてはマグネシウムメチレートおよびマグネシウムエチレートなどマグネシ

ウムアルコラートが例示できる。

【0104】かかるフッ素ゴム塗料の有する導電性は、配合するフッ化カーボンの種類、フッ素含有量、配合量を選ぶことにより容易に希望する抵抗率にコントロール可能な特徴を有する。

【0105】また、このフッ素ゴム塗料は、塗料としての分散性がよく塗料粘度の上昇が小さいため、塗装しやすく、その結果、均一な性能の塗膜がえられやすいという特徴を有する。

【0106】本発明のフッ素ゴム塗料は、非粘着導電性塗膜を必要とするあらゆる用途に使用することができ、たとえば導電パッキング、ピンホールテスト検出部、測定用電極、高周波干渉防止用などの電気機器部品、ハンダの代用品、印刷回路板、コンデンサ、固定および可変抵抗体、圧電および光電素子などの測定電極、電子機器のシール、火薬工場、粉塵の発生する工場、手術室ならびにベルトコンベア用ベルトの帯電防止、サーモスタットのサブヒータ、抵抗電線、スポットウェルダ、不導体メッキ、ゴムまたは樹脂製の各種ローラの帯電防止、面発熱体などに利用することができる。とくに電子複写機内の半導電性ローラの製造用に適している。具体的には、帯電ローラ、転写ローラ、現像ローラや定着ローラ(ソフトタイプ)、加圧ローラ(バックアップローラ)、給紙ローラなどの製造に利用することができる。

【0107】以上にフッ素ゴム塗料について述べたが、成分(B)として他の樹脂またはゴムを使用するばあいも同様に調製することができる。

【0108】以下、各樹脂およびゴムに特徴的な事項のみを説明するが、他の技術的事項および条件はフッ素ゴム塗料と実質的に同じであり、当業者に自明の設計変更も可能である。

【0109】成分(B)としてフッ素樹脂を使用するばあいを以下に説明する。

【0110】フッ素樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン;テトラフルオロエチレンおよびこれと共重合可能な少なくとも1個の他のエチレン性不飽和単量体(たとえばエチレン、プロピレンなどのオレフィン類、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフルオリドなどのハロゲン化オレフィン類、パーフルオロアルキルビニルエーテル類など)との共重合体;ポリクロロトリフルオロエチレン;ポリビニリデンフルオリドなどがあげられる。とくに好ましいフッ素樹脂はポリテトラフルオロエチレンならびにテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテルおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルの少なくとも1種(通常テトラフルオロエチレンに対し40モル%以下含まれる)との共重合体などがあげられる。

【0111】液状担体はスプレー塗装、ハケ塗り、ディ

ッピングなどの各種の塗装作業に適するため、配合するものである。具体例としては、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの低級ケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの低級エステル類；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル類；水；水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールなどのグリコール類、メチルセロソルブなどの水溶性有機液体との混合物；およびこれらの2種以上があげられる。とくに好ましくは塗装作業性、保存安定性、地球環境保護などの点から水を主成分とする液状担体が好ましい。

【0112】このほか必要に応じて界面活性剤、顔料、充填材、各種塗料添加剤を配合することができる。

【0113】さらに通常各種の塗料で用途に応じて配合される添加剤を加えてもよい。そうした添加剤としては、たとえば顔料、密着性向上剤（有機樹脂粉末など）、潤滑性付与剤（フッ素系オイルなど）、耐摩耗性向上剤（無機セラミックス粉末など）、増粘剤、造膜剤、界面活性剤などがあげられる。配合量は塗料の用途、塗装方法などによって適宜選定すればよいが、本発明の目的である導電性と非粘着性が損われないように注意する。

【0114】成分（A）のフッ化カーボンの添加量は、塗料の用途、フッ化カーボンの種類とフッ素化度により変えうるが、定着ローラ用などの帯電防止の目的には体積固有抵抗率が $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下となるように添加すればよい。

【0115】本発明のフッ素樹脂塗料は電子複写機の定着ローラ（ハードタイプ）用塗料、樹脂製部品の帯電防止用コーティング、金属の非粘着（防汚）コーティング、金属の無潤滑油加工用コーティング（潤滑鋼板）などに利用することができる。

【0116】成分（B）としてポリアミドを使用するばあい、前記フッ素樹脂と同様に塗料を調製することができる。また、成分（A）のフッ化カーボンとポリアミド微粒子をあらかじめ乾式法にて複合化し、微粒子複合材料としたのち適当な方法で液状担体に分散させることもできる。このばあいに使用するポリアミド微粒子は、たとえばSP-500（東レ（株）製）のような真球状の微粒子をあげることができる。複合化の方法は、たとえばハイブリダイザー（（株）奈良機械製作所製）、メカノミル（岡田精工（株）製）などがあげられる。この方法の特徴は、あらかじめ微粒子複合材料としているため、混合が微視的に均一となり、塗料の分散状態にかかわらず、均一な塗膜がえられやすい点にある。

【0117】用途は、フッ素樹脂塗料よりも耐熱性、耐薬品性、非粘着性が劣ってもよいが力学的強度や耐摩耗性が要求される分野に適する。たとえば、電子複写機の半導電性ローラ用のコーティング、金属の無潤滑加工用

コーティング、樹脂製各種部品の帯電防止コーティングなどに利用可能である。

【0118】成分（B）としてポリアミドイミドを使用するばあいも前記フッ素樹脂、ポリアミドのばあいと同様であるが、ポリアミドイミド単独で使用するだけでなく、フッ素樹脂と混合してフッ素樹脂塗料の下塗り用塗料としたり、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂と混合し、力学的性質を改良するために用いられることもある。

【0119】成分（B）としてシリコン樹脂あるいはシリコンゴムを使用するばあいは液状担体は主としてトルエンなどの有機溶剤あるいは低沸点シリコンオイルが使用される。市販の硬化用組成物（たとえばSR-2400、東レ・ダウコーニング・インターナショナル（株）製）に、触媒（たとえばオクチル酸亜鉛）、各種添加剤とともに成分（A）としてのフッ化カーボンを添加し、三本ロールなどに充分分散させ、トルエンなどの溶剤を添加し、塗装方法に応じた粘度にして塗料とする。塗装後、所定温度（たとえば235℃、1時間）にて硬化させる。

【0120】汎用ゴムについても前記フッ素ゴムやシリコンゴムと同様であり、各種ゴムの性質に応じた配合を行なうことができる。

【0121】本発明はまた、導電性支持体上に体積固有抵抗率が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以下の導電性弾性層と、体積固有抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲にある抵抗層を少なくとも順次積層してなり、該抵抗層が前記導電性非粘着性組成物で構成されてなる導電性非粘着性ローラに関する。

【0122】また、装置の簡素化のため、金属製軸心などの前記導電性支持体の上に導電性弾性体層を設けることなく、直接抵抗層を設けることができる。このばあい、抵抗層を十分に厚くし、しかもゴム弾性を有するものが好ましい。定着プロセスのばあいは加圧ローラに弾性のものを使用すれば、弾性のない抵抗層のみからなる定着ローラも使用できる。

【0123】かかるローラは電子写真複写機用の帯電ローラ、定着ローラ、現像ローラなどの半導電性ローラとしてとくに有用である。

【0124】本発明のローラは、導電性支持体上にまず導電性弾性体層が形成されているが、この導電性弾性体層用の材料はとくに制限されるものではなく、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴムなどの合成ゴム中に導電性粉末や導電性繊維（カーボンブラック、金属粉末、カーボン繊維など）などを混入した組成物によって形成され、体積固有抵抗率が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であって、かつゴム硬度（JIS A）が20～50度、好ましくは25～40度の範囲のものが使用される。なお、導電性粉末などの混入の際、抵抗調整やゴム硬度調整の目的で、可塑剤や界面活性剤などを使

用するのは好ましくない。と言うのは、これらの薬剤は経時的に滲み出し、感光体などの表面の汚染およびローラ表面のトナーフィルミングの発生原因となるためである。

【0125】導電性支持体の材料はとくに制限されるものではなく、アルミニウムもしくはアルミニウムを主成分とする合金またはステンレスが使用できる。

【0126】つぎに、本発明のローラの作製方法について具体的に説明すると以下になる。(i) まず、導電性弾性体層用材料として、たとえば熱加硫型シリコンゴムにカーボンブラックを分散したゴムコンパウンドに過酸化水素系加硫剤を添加し、二本ローラを使用して充分混練し、均一な組成のカーボンブラック分散ゴムコンパウンドをうる。(ii) このゴムコンパウンドを金属製軸芯の外周に巻きつけて、あらかじめ加熱(たとえば170℃)したローラ成形用金型にはさみ込み、所定の圧力(たとえば120 kg/cm²)を印加して一次加硫(たとえば10分間)を行なう。(iii) つぎに金型の圧力を解除してローラを取り出したのち、二次加硫(たとえば200℃、4時間)を行なう。(iv) そののちローラ表面を研削し、必要な外径寸法をうると同時に表面粗さを10μm(Rz)以下とする。(v) ついで、抵抗層用材料として、前記導電性非粘着性組成物をエアースプレー(またはディッピング法)を用いて、(iv)でえられた導電性弾性体層の外周に塗布し(塗布厚30~200μm)、所定の条件(たとえば300℃、20分間)で焼成する。焼成の方法としては、導電性弾性体層の熱劣化を最小限にとどめるため、赤外線イメージ炉などを適宜使用することが望ましい。

【0127】本発明のローラを電子写真複写機用の半導電性ローラとするばあい、導電性非粘着性組成物の成分(B)にフッ素樹脂またはフッ素ゴムというフッ素系ポリマーを用いることが、トナーに対する非粘着性および*

熱加硫型シリコンゴム

100部

(DY32-931U:東レ・ダウコーニングシリコン社製)

熱加硫型シリコンゴム

100部

(SRX-557:東レ・ダウコーニングシリコン社製)

加硫剤

6部

(RC-4:東レ・ダウコーニングシリコン社製)

つぎに、表面研磨して表面粗さ4μm(Rz)、外径12mmφに仕上げて、導電性軸芯上に体積固有抵抗率 $3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ の導電性弾性体層を有するローラをえた。

【0135】えられた導電性弾性ローラ上に、つぎの導

フッ素樹脂塗料

120部

(AD-1CR:ダイキン工業(株)製、固形分50%)

界面活性剤

10部

(HS-208:日本油脂(株)製)

フッ化カーボン

3部

(原料:ケッチェン・ブラックEC(ケッチェンブラック・インターナショナル社製)、F/C:0.95(フッ素含有量:60重量%))

*耐熱性、耐久性などにすぐれる点から好ましい。

【0128】たとえば、フッ素系ポリマー(B)にフッ化カーボン(A)を添加分散させて抵抗層を形成したばあい、フッ化カーボンにより導電性がコントロールでき、また、分散性が向上したため絶縁破壊が起こりにくくなり、トナーに対する非粘着性の劣化も解消する。さらに驚くべきことに、耐摩耗性がフッ素系ポリマー単独のばあいよりも向上しており、半導電性ローラとしての特性が充分発揮できる。

【0129】また、フッ素系ポリマー以外にもポリアミド、ポリアミドイミドなどの熱可塑性樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂、シリコンゴムや汎用ゴムなどを成分(B)として用いるとき、フッ化カーボンの非粘着性や潤滑性の働きが加わり、半導電性ローラの抵抗層として有用である。ただし、これらの樹脂には耐熱性などでフッ素系ポリマーに劣るものもあるので、これらの樹脂を用いて製造した半導電性ローラは使用条件、使用部位に配慮を要する。

【0130】本発明のローラは、トナーに対する非粘着性にすぐれ、トナーフィルミングが防止でき、長期間にわたって安定したローラとしての機能を発揮できる。

【0131】本発明のローラは、電子写真複写機のほかにファクシミリ、レーザープリンターなどに用いることができる。

【0132】

【実施例】つぎに実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、部は重量部を表わす。

【0133】実施例1

導電性弾性体層用材料としてつぎの組成の混合物を混練して均一な組成のゴムコンパウンドとしたのち、金型成形(170℃、10分間、120 kg/cm²)による一次加硫ののち、二次加硫(200℃、4時間)を行なった。

【0134】

導電性非粘着性組成物をエアースプレー法によって塗装したのち、380℃で30分間硬化させ、膜厚30μmの塗膜をえた。

【0136】

このようにしてゴム硬度35度(JIS A)の目的とする図2に示す本発明の半導電性ローラをえた。

【0137】実施例2

実施例1において、フッ化カーボンのフッ素含有量が47重量%のもの(F/C=0.55)を使用したほかは同様に半導電性ローラをえた。

【0138】比較例1

実施例1においてフッ化カーボンの代わりに、フッ素化されていないカーボンブラックを使用して同様にローラを製造した。

【0139】比較例2

実施例1においてフッ化カーボンの代わりに完全にフッ素化されたカーボンブラック(すなわちF/C=1.1(フッ素含有量63%))を使用して同様にローラを製造した。

【0140】比較例3

実施例1のフッ化カーボンと比較例1のカーボンブラックを4:1(重量比)で混合し、平均F/Cが0.58(フッ素含有量48%)の粉体をえた。

【0141】この粉体を実施例1においてフッ化カーボンの代わりに使用して、同様に半導電性ローラを製造した。

【0142】比較例4

前述のようにしてえられた半導電性ローラを、図1に示した電子写真複写機の帯電ローラ2として装着して、経時的なトナーフィルミング性ならびに電気的特性の体積固有抵抗率と絶縁破壊電圧をそれぞれ評価測定した。それらの結果を表1に示す。

【0143】なお、評価方法および測定方法は、つぎのように行った。

【0144】(1) 耐トナーフィルミング性(ランク

付): 図1の装置を用いて、稼動100時間後および300時間後の帯電ローラ表面のトナー付着状態を、つぎの基準により評価したものである。ランク①…布などでローラ表面のトナーが簡単に拭き取れる。ランク②…拭き取りで僅かにトナーが残存している。ランク③…完全に拭き取りができず、トナーの薄い層が残る。ランク④…トナーが強くローラ表面に固着している。

【0145】(2) 体積固有抵抗率(抵抗層単体): 薄いアルミ板(厚さ0.5 mm)上に抵抗層材料をディッピング法によって厚さ50 μmにコーティングしたサンプルを、20℃、相対湿度60%の環境中に16時間放置したのち、抵抗測定セル(レジスティビティ・チャンバR12702A: (株) アドバンテスト製)と、抵抗計(デジタル超高抵抗計R8340A: (株) アドバンテスト製)を用いて測定する。ローラの抵抗測定は、サンプルを20℃、相対湿度60%の環境中に16時間放置したのち、10mm幅の銅箔テープ(スコッチテープNo. 1245: 住友スリーエム(株)製)を電極として用い、主電極とガード電極との距離を1mmとし、抵抗計(デジタル超高抵抗計R8340A: (株) アドバンテスト製)を用いて測定する。

【0146】(3) 絶縁破壊電圧: サンプルのローラを20℃、相対湿度60%の環境中に16時間放置したのち、10mm幅の主電極と軸芯間に直流電圧を徐々に上昇させて印加し、絶縁破壊する最低電圧を求めた。

【0147】表1の結果から、本発明のローラは比較例のローラと比べ、耐トナーフィルミング性においてすぐれており、良好な帯電ローラとして使用できることがわかる。

【0148】

【表1】

表 1

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
抵抗層原料	添 加 物 質		フッ化カーボン (F/C = 0.95)	フッ化カーボン (F/C = 0.55)	フッ素化され ていないカー ボンブラック (F/C = 0)	完全にフッ素 化されたフッ 化カーボン (F/C = 1.1)	実施例 1 と比較例 1 との 4 : 1 (重量比) の混合物 (平均 F/C = 0.58)
	体積固有抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)		2.8×10^{11}	3.8×10^8	2.6×10^3	4.7×10^{13}	7.2×10^5
半導電性ローラ	耐トナー フィルミ ング性 (ランク付)	100 時間	①	①	③	—	③
		300 時間	①	②	④	—	④
	体積固有抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)		7×10^{11}	2×10^6	6×10^5	$> 10^{14}$	5×10^7
	絶縁破壊電圧 (kV)		> 3	2.8	2.3	> 3	2.4
総 合 評 価			よ い	よ い	抵抗が低すぎ 絶縁破壊がお こりやすい。	絶縁性の ため不可	実施例 2 と平均のフ ッ素化度は同程度 だが性能がわるい。

【0149】完全にフッ素化されたカーボンブラックは導電性がまったくないため半導電性ローラとして使用することはできなかった(比較例 2)。フッ素化されていないカーボンブラックを使用したばあい(比較例 1)は抵抗が低すぎ、半導電性ローラとして使用するためにはカーボンブラックの添加量を減らす必要がある。このさい、カーボンブラックの添加量に対して抵抗が急激に変化する性質があるため、また、カーボンブラックのフッ素系ポリマーへの分散性がわるいため絶縁破壊の起こりやすいローラになってしまう。また、塗膜の表面粗度が大きくなりかつ塗膜の硬度が低くなるため耐摩耗性が悪化し、長期間使用できない。

【0150】一方、比較例 3 のようにフッ素化されていないカーボンブラックとフッ化カーボンを混合したばあい、平均のフッ素化度は実施例 2 に近いばあいでも、抵抗は実施例 2 のケースよりも低くなっている。また、耐トナーフィルミング性、絶縁破壊電圧などの諸物性は改善されない。それは、導電性をにうのはフッ素化されていないカーボンブラックを主としているばあいであるため、比較例 1 においてフッ素化されていないカーボンブラックの添加量を少なくしたのと同様の状態となっているためと考えられる。

【0151】

【発明の効果】本発明の組成物によれば、各種樹脂およびゴムに導電性と非粘着性を付与することができる。

【0152】また、本発明の塗料組成物によれば、各種の成形品あるいは各種基材の表面に導電性で非粘着性の塗膜を形成することができる。

【0153】本発明の半導電性ローラは、導電性支持体

上に導電性弾性体層と抵抗層とをその順に積層してなる半導電性ローラであって、しかも前記抵抗層にフッ素化されたカーボンブラックを含有するフッ素系ポリマーを使用することにより、つぎのような効果がえられた。すなわち、トナーに対する非粘着性にすぐれているため、また、フッ素化されたカーボンブラックとフッ素系ポリマーの親和性がすぐれているためトナーフィルミングが発生しにくい。また絶縁破壊が起こりにくいことにより黒スジなどのない美しい画像がえられ、さらにローラの劣化や高電圧発生回路の故障が起こりにくい。これらのことによって帯電ローラなどの半導電性ローラとして充分な特性を発揮しうる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の半導電性ローラを帯電ローラに用いた電子写真複写装置の説明図である。

【図 2】本発明の半導電性ローラの層構成を示す概略断面図である。

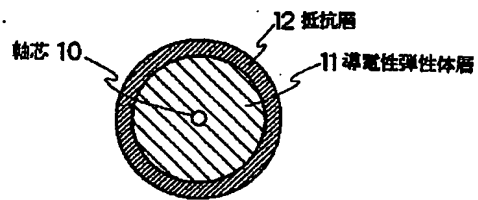
【符号の説明】

- 1 感光体ドラム
- 2 帯電ローラ
- 3 現像器
- 4 転写紙
- 5 転写ローラ
- 6 定着ローラ
- 7 トナークリーナ
- 8 露光機構部
- 9 イレーサ
- 10 軸芯
- 11 導電性弾性体層

12 抵抗層

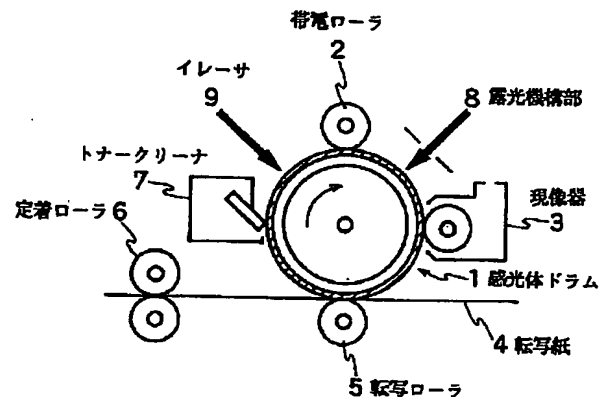
27

【図1】



28

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 5 F 1/00

// G 0 3 G 15/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

K 9470-5G

1 0 3